

УДК 691.175.2:620.3

О ВЛИЯНИИ ИЗБЫТКА ПАВ В ОРГАНОГЛИНЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПА6, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОЙ ЭКСТРУЗИИ

Т. М. СОДЫЛЕВА¹, Ю. С. КУЗНЕЦОВА¹, С. П. БОГДАНОВИЧ¹⁺, А. А. ОХЛОПКОВА²,
С. С. ПЕСЕЦКИЙ¹

¹ ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси», ул. Кирова, 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.

² ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный Федеральный Университет» «Институт естественных наук», ул. Белинского, 58, 677000 г. Якутск, Республика Саха (Якутия).

Исследованы особенности структуры и механических свойств нанокomпозитов (н-ПКМ) ПА6/органоглина в зависимости от типа ПАВ, использованного для модифицирования глины, а также удаления его избытка, имеющегося в коммерческих органоглинах. Нанокomпозиты получали компаундированием в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе при использовании предварительно высушенных органоглин по режимам, подобранным на основании анализа кинетики сушки и сорбции ими воды. Структурные изменения в органоглинах после удаления избытка ПАВ отмывкой в метиленхлориде фиксировали методом широкоугольной рентгенографии. О структуре ПА6 судили по данным ДСК и рентгеноструктурного анализа. Для оценки термостабильности органоглин использовали динамический термогравиметрический анализ. Установлено, что удаление избытка ПАВ из объема галерей органоглины приводит к повышению его термостабильности. При компаундировании н-ПКМ в расплаве ПА6 (температура в смесительных секциях материального цилиндра экструдера 245 °С) применение коммерческих органоглин в исходном состоянии (с избытком ПАВ) может обеспечивать даже некоторое повышение отдельных показателей механических свойств.

Ключевые слова: нанокomпозит, полиамид 6, органоглина, поверхностно-активное вещество.

Введение

Полимер/глинистые нанокomпозиты (н-ПКМ) находят применение в тех областях, где требуются свойства, недостижимые для исходных или модифицированных традиционными наполнителями полимеров. Эффективность действия наноглин как нанонаполнителей в полимерных материалах зависит не столько от размеров первичных частиц глин, как от степени их диспергирования в объеме полимера и взаимодействия с макромолекулами на наноуровне [1, 2]. Степень и качество диспергирования органоглин в полимерных матрицах является определяющим фактором для достижения улучшенных свойств н-ПКМ: механических [1, 3–5], тепловых [6–9], барьерных [9–12], показателей огнестойкости [13–14] и др.

В случае применения в качестве нанонаполнителей слоистых глинистых силикатов, таких как монтмориллонит, нанонаполнитель является гид-

рофильным и его агрегаты могут расслаиваться до отдельных слоев (монопластин) только в воде или сильно полярных полимерах. Поэтому для придания органотфильных свойств производится органомодифицирование наноглин, главным образом, за счет ионообменных реакций, осуществляемых с использованием катионных ПАВ, таких как третичные или четвертичные соли аммония. Полученные таким образом органоглины обладают повышенным межплоскостным расстоянием и улучшенным взаимодействием с макромолекулами за счет наличия хемосорбированного ПАВ на поверхности пластин, что существенно улучшает их расслаивание и диспергирование в объеме полимера.

Следует отметить, что в связи с естественной неоднородностью частиц природных слоистых силикатов и гетерогенностью заряда на отдельных пластинках не вся их поверхность может быть доступна для реакций ионного обмена. В связи с

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sergiy@bk.ru.

этим, часть ПАВ, используемого для органо-модифицирования глины, не будет ионно связана с поверхностью пластин, а может только физеосорбироваться на их поверхностях. Кроме того, избыточные количества ПАВ могут находиться в объеме галерей глины, будучи связанными с поверхностью пластин только за счет физических взаимодействий с алкильной частью ПАВ, непосредственно взаимодействующих с этой поверхностью. Эти дополнительные количества ПАВ относительно легко могут быть удалены из объема галерей промывкой органоглины в растворителе [15]. Однако данная процедура не предусматривается при производстве коммерческих органоглин, которые обычно промывают только водой.

При компаундировании н-ПКМ избыточные ПАВ в органоглине могут выполнять как положительную, так и отрицательную роль. С одной стороны, они могут способствовать более полному эксфолированию глины, а с другой – снижать показатели механических свойств за счет пластифицирования матричного полимера, приводить к чрезмерной деструкции макромолекул, ингибировать рост полимерных кристаллов, снижать стойкость к воспламенению н-ПКМ [15].

Данные посылки инициируют проведение специальных исследований, направленных на выявление влияния избытка ПАВ в органоглинах на свойства отдельных типов н-ПКМ [15–17]. Так в работе [15] изучено влияние удаления избыточного ПАВ [бис(гидрогенизированный жир) диметил аммоний хлорид (Aquad 2HT, производства ф. Akzo Nobel, Нидерланды)] из коммерческой органоглины марки Somafile ME-100 на основе фторированной синтетической смолы (производство Soror Chemical, Япония) на свойства н-ПКМ на основе ПП. Удаление излишка ПАВ осуществляли длительной (до 4-х дней) экстракцией органоглины этанолом в аппарате Сокслета. Установлено, что удаление избыточного ПАВ приводит к улучшению диспергирования глины в ПП, некоторому повышению модуля упругости и огнестойкости материала.

В работах Д.Р. Пола с соавторами [16, 17] на примере н-ПКМ ПП/органоглина и ПА6/органоглина показано, что удаление избытка ПАВ способствует повышению термостабильности органоглины при нагреве в инертной среде, однако на механических свойствах полученных материалов это существенно не сказывается. В этих экспериментах использованы органоглины на основе Na⁺-монтмориллонита и аммонийных ПАВ, изготовленные ф. Southern Clay Products, Inc. (США). Для органо-модифицирования монтмориллонита в промышленном масштабе использованы ПАВ производства Akzo Nobel. Коммерческое название органоглин: SCPX 3056 с химической структурой M₁(HT)₃; Cloisite 20A, Cloisite 15A, Cloisite 6A, обработанные ПАВ типа M₂(HT)₂, но с разной его концентрацией; SCPX 1137 (M₃C₁₆HT); SCPX

2730 (M₂C₁₆(HT)₂); Cloisite 30B ((HE)₂M₁T₁).

Во всех этих глинах анионом служил Cl⁻. Кроме того, использован экспериментальный состав, содержащий вместо Cl⁻ анион SO₄⁻ (M(HT)₂Me). В этих работах показано, что отмывка избытка ПАВ в хорошем растворителе (метаноле) протекает в обычной колбе при постоянном перемешивании раствора практически также, как и в аппарате Сокслета. Такая процедура очистки существенно менее трудоемка и легко практически осуществима.

В работах [16, 17] компаундирование н-ПКМ осуществляли в смесителе Naake на базе двухшнекового экструдера с диаметром коротких шнеков 30 мм ($L/D = 10$) и производительностью 1 кг/ч. Очевидно, что при переходе к другому, более эффективному компаундирующему оборудованию на базе двухшнекового экструдера, имеющего существенно большее отношение L/D , снабженного зонами дегазации (вакуумирования) газообразных продуктов, избыток слабо связанного с глиной ПАВ может при повышенной температуре удаляться из объема полимера вместе с другими летучими продуктами, имеющимися в расплаве, и без его предварительной отмывки в растворителе. Вследствие этого, могут наблюдаться иные, чем установленные в работах [15–17] эффекты.

Цель работы – проанализировать влияние избыточного ПАВ в коммерческих органоглинах разных составов на особенности структуры и свойств н-ПКМ на основе ПА6, получаемых при использовании эффективного компаундирующего оборудования на базе двухшнекового экструдера, моделирующего реальные технологические процессы получения материалов методом реакционной экструзии.

Материалы и методы проведения исследования

Материалы

Применяли полиамид 6 марки 210/310, выпускаемый ОАО «Гродно Азот» по ТУ 500048054.009–2001 (ПТР = 17,2 г/10 мин при $T = 250$ °С и $P = 21,6$ Н). Органоглинами служили коммерческие продукты: Cloisite 30B производства Southern Clay Products Inc., используемое ПАВ – (HE)₂M₁T₁, где HE – гидроксиэтил – CH₂CH₂OH, M – метил, T – таллил (65% C₁₈, 30% C₁₆, 5% C₁₄) (свойства органоглины по данным фирмы производителя: средний размер частиц $h < 13$ мкм, межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,85$ нм, концентрация воды [H₂O] < 2%, концентрация ПАВ [ПАВ] ≈ 30 мас.%) и монтмориллонитные глины, производства ЗАО «Метаклэй», Россия: Монамет 101, ПАВ – M₂(HT)₂, где HT – гидрогенизированное талловое масло ($h < 125$ мкм, $d_{001} = 3,6–4,2$ нм, [H₂O] < 4,0%, [ПАВ] = 40–45%); Монамет 104, ПАВ – M₂(HT)₁V₁, где V – бензил –CH₂–C₆H₅ ($h < 125$ мкм, $d_{001} = 3,2–3,6$ нм, [H₂O] < 0,5–2,0%, [ПАВ] = 38–42%); Монамет 105, ПАВ – (HE)₂M₁T₁,

($h < 125$ мкм, $d_{001} = 3,6$ нм, $[H_2O] < 1,5\%$, $[ПАВ] = 40-45\%$). Во всех примененных органоглинах ПАВ представляли собой фактически четвертичные соли аммония и соляной кислоты.

В качестве стабилизатора деструкции макромолекул ПАВ при компаундировании и переработке материалов применяли азотсодержащий стерически затрудненный фенольный антиоксидант – N, N' – гексан – 1,6-диил-бис [3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенил пропионамид)], торговое название Irganox 1098 производства фирмы BASF, Германия.

Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПАВ с наночастицами в состав композитов вводили жидкофазный модификатор гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014), содержащий в своем составе ароматический диизоцианат.

Получение материалов и экспериментальных образцов

Выбранные для анализа органоглины подвергали обработке (далее отмывке) в избытке хлористого метилена с целью удаления не хемосорбированной части ПАВ из объема галерей. Однократную обработку осуществляли в течение 10 ч в стеклянном стакане при комнатной температуре и непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. По истечении указанного времени перемешивание прекращали, содержимое стакана переливали в пробирки и подвергали центрифугированию на лабораторной центрифуге ОПН-12 (изготовитель ОАО «ТНК «ДАСТАН»», Киргизия) при 11000 об/мин в течение 30 мин. Образующуюся после центрифугирования верхнюю прозрачную часть раствора осторожно сливали, а осадок подвергали однократной промывке при перемешивании на магнитной мешалке сначала хлористым метилом, а затем дистиллированной водой. После этого органоглину высушивали в вакууме в течение 8 ч при 80 °С. Образовавшийся твердый продукт измельчали в мономельнице (средний

размер агрегатов частиц органоглины составлял ≈ 30 мкм).

Учитывая, что промышленные органоглины содержат в объеме галерей сорбированную воду в относительно большом количестве, представляло интерес изучить кинетику ее удаления при сушке и последующую сорбцию из влажного воздуха лабораторного помещения. Несмотря на гидрофобный характер большинства ПАВ, в силу гидрофильности самой глины полное удаление сорбированной воды проблематично. Кинетические зависимости десорбции и сорбции изучали с помощью анализатора влажности, модели MA 150 (изготовитель «Sartorius Weighing Technology GmbH», Gottingen, Германия) при непрерывной компьютерной записи результатов измерений.

Компаундирование н-ПКМ осуществляли методом реакционной экструзии (РЭ) в расплаве на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и охлаждением и точным поддержанием температуры в каждой из них). Общий вид шнеков (рис. 1, а) и схема расположения их отдельных секций №№ 1–10 (рис. 1, б) в материальном цилиндре экструдера TSSK-35/40 представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, шнеки для обеспечения эффективного смешения компонентов снабжены четырьмя кулачковыми смесительными секциями (секции №№ 4, 5, 7, 8) и элементами, обеспечивающими обратное направление движения расплава, перемещающемуся вдоль шнеков при их вращении в материальном цилиндре. Наличие этих элементов, расположенных в начальной части секции 6, обеспечивает дополнительное повышение эффективности смешения за счет уплотнения движущегося расплава и турбулизации потока.

Составы исследуемых композитов приведены в табл. 1 (здесь и далее концентрация указана в мас.%).



Рисунок 1 – Фотография (а) и схематическое изображение (б) конфигурации шнеков экструдера TSSK-35/40; 1–10 – секции шнеков

Таблица 1 – Составы исследуемых материалов

№ п/п	Обозначение материала	Компоненты, %
1	ПА6	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 0,2% Sn 1098
2	ПА6/М101 (И)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 101 (исходная) + 0,2% Ir 1098
3	ПА6/М101(О)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 101 (отмытая) + 0,2% Ir 1098
4	ПА6/М104 (И)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 104 (исходная) + 0,2% Ir 1098
5	ПА6/М104 (О)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 104 (отмытая) + 0,2% Ir 1098
6	ПА6/М105 (И)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 105 (исходная) + 0,2% Ir 1098
7	ПА6/М105 (О)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Монамет 105 (отмытая) + 0,2% Ir 1098
8	ПА6/С130В (И)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Cloisite 30В (исходная) + 0,2% Ir 1098
9	ПА6/С1 30В (О)	ПА6 + 0,3% МГТ-Ж + 3% Cloisite 30В (отмытая) + 0,2% Ir 1098

Примечание: Ir 1098 – Irganox 1098, М – Монамет, С130В – Cloisite 30В.

Технология компаундирования материалов была следующей. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенного на воздухе до остаточной влажности 0,1% ПА6 с жидкофазным МГТ-Ж. Затем добавляли сухую глину и стабилизатор и вновь тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Сразу же после приготовления смесь компонентов подвергали РЭ на экструдере TSSK-35/40. Температура в основных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной – 245 °С; частота вращения шнеков – 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной ≈0,5 мин, а производительность – ≈55 кг/ч. В секции 6 образующиеся газообразные продукты удалялись из расплава естественным путем через отверстие, предназначенное для ввода стекловолокна, а в секции 9 производили их принудительный отсос за счет вакуумирования.

После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливали через фильеру в виде 4-х стренг, которые подвергали водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в сушилке с продувом осушенным воздухом при температуре 100 °С до остаточной влажности 0,12% и использовали для определения показателя текучести расплава (ПТР) и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³). Температура литья составляла 240 °С.

Методы испытаний

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Для испытаний методом растяжения использовали лопатки типа 5 с размером рабочей части 45×5×3 мм (ГОСТ 11262–80); бруски размером 80×10×4 мм применяли для определения ударной вязкости по Шарпи по ГОСТ 4647–80. Испытания при растяжении производили на машине Инстрон 5567 (Великобритания). Ударную вязкость определяли на образцах с острым надрезом на маятниковом копре PIT 550J (фирма «Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd.», КНР)

при температуре 23 °С.

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР и вязкости η , определяемым на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645–80 при $T = 250$ °С, $P = 21,6$ Н, диаметре капилляра 2,095 мм, длительности выдержки расплава в цилиндре прибора 4 мин.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали для анализа кристаллической структуры (переходов плавление-кристаллизация). Анализируемую пробу получали из средней части брусков, изготовленных для определения ударной вязкости. Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC (фирма «Perkin Elmer», США) при навеске 6,5 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 15 °С/мин. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов осуществляли нагрев анализируемых проб в алюминиевом контейнере прибора до 240 °С, выдерживали при этой температуре в течение 30 сек, охлаждали до 40 °С, а затем проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температуры кристаллизации ($T_{кр}$) использовали значения данного показателя, полученное при повторном испытании образцов.

Рентгеноструктурный анализ органоглин и ПА композитов осуществляли на дифрактометре RDA-2000 (фирма «GNR Analytic Instruments», Италия) в интервале углов $2\theta = 2$ –10 °С (для органоглин) и 10–30 °С для ПА6 композитов при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154$ нм); шаг сканирования 0,002°, время на точку 0,5 с; напряжение 40 кВ, ток 30 мА.

Метод рентгенографии использовали для определения расстояния d между отдельными слоями, как в исходной глине, так и в получаемых композитах. Расчет проводили на основании уравнения Брэгга: $\lambda = 2d\sin\theta$, где λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, θ – значение угла дифракции.

Термогравиметрические исследования органоглин осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 F3Jupiter (фирма «NETZSCH-Gerätebau GmbH», Германия), совмещенном с

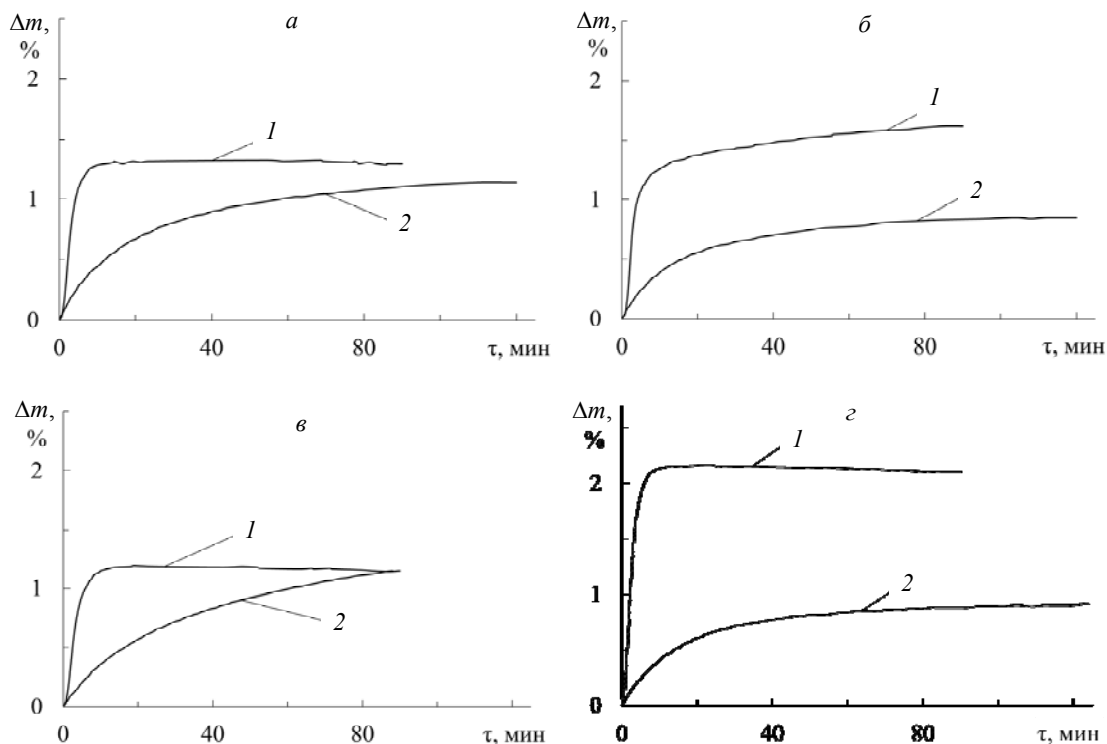


Рисунок 2 – Кинетические кривые удаления воды из органоглин на стадии сушки при температуре 100 °С (1) и сорбции воды при их последующем хранении ($T = 23$ °С) на воздухе (2): а – М101; б – М104; в – М105; г – Cl30B; Δm – изменение массы органоглины в процентах от исходной

ИК-Фурье спектрометром (BRUKER Optics), США в токе азота при скорости нагрева 10 °С/мин и навеске 150 мг в диапазоне температур 23–800 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Кинетика сушки и сорбции воды органоглинами

Промышленные органоглины содержат в объеме галерей сорбированную воду. Ее концентрация обычно составляет до нескольких процентов. При компаундировании и переработке н-ПКМ из расплава вода может диффундировать из глины в полимер и оказывать негативное влияние на термостабильность макромолекул. Особенно сильным это влияние может быть для чувствительных к гидролизу гетероцепных термопластов, таких как, например, насыщенные полиэферы или алифатические полиамиды. Поэтому представлялось важным изучить особенности кинетики сушки органоглин и процесса сорбции воды из воздуха высушенной глиной в зависимости от типа ПАВ, примененного при ее получении.

Как видно из рис. 2, все органоглины при сушке при 100 °С теряют основное количество сорбированной ими воды в течение ≈ 10 мин. Хранение высушенных глин во влажной атмосфере сопровождается относительно быстрым ростом их массы, обусловленным сорбцией воды. В течение 20 мин все глины сорбируют $\approx 0,6\%$ воды. Максимальное количество воды, сорбируемой из воздуха, зависит от состава органоглины. Она может практически соответствовать исходной влажности

для органоглин (М101 и М105) или быть существенно ниже, чем в исходном образце (М104, Cl30B).

Таким образом, процесс сорбции – десорбции воды глиной имеет динамический характер. Сухая органоглина относительно быстро набирает воду на воздухе. Данный факт необходимо учитывать в реальных технологиях, особенно при получении н-ПКМ на основе чувствительных к гидролизу полимеров. Следует отметить, что удаление физесорбированной воды заметно не сказывается на межплоскостном расстоянии и объеме галерей [18], что ниже подтверждается экспериментально.

Термогравиметрический анализ органоглин

Результаты термического анализа высушенных в вакууме органоглин в исходном состоянии и после удаления избытка ПАВ обработкой в метилхлориде, представлены на рис. 3, 4 и в табл. 2. Поскольку динамический нагрев анализируемых проб осуществляли до температуры 800 °С, при которой органическое ПАВ разлагается полностью, то полученные данные использованы для определения количества ПАВ в исходных органоглинах и после из отмывки в растворителе (табл. 2).

Из полученных данных следует, что термостабильность органоглин определяется их природой. Удаление избытка ПАВ (независимо от его типа) из галерей приводит к повышению термостабильности при динамическом нагреве органоглин в токе азота (рис. 3, 4, табл. 2). Изменяется

Таблица 2 – Характеристика органоглин по данным динамической термогравиметрии

Органоглина	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ор}}, ^\circ\text{C}$	[ПАВ], %	[ПАВ] _{нх} , %
M101	211,7/245,4	312,2/350,1	704,2/694,7	43,5/32,3	11,2
M104	201,2/242,6	312,7/359,1	672,4/687,4	40,2/31,6	8,6
M105	216,3/229,2	263,9/287,6	711,7/702,2	41,8/33,5	8,3
С130В	232,3/245,2	371,9/376,6	739,9/713,2	29,8/29,5	0,3

Примечание: в числителе – данные для исходной органоглины, в знаменателе – после отмывки в растворителе, T_1 , T_{10} и $T_{\text{ор}}$ – соответственно температура потери 1% массы, 10% массы и окончания разложения; [ПАВ] – общая концентрация ПАВ в органоглине; [ПАВ]_{нх} – концентрация не хемосорбированного (вымываемого растворителем) избыточного ПАВ.

также несколько и характер термогравиметрических кривых. Значения температуры начала интенсивной деструкции (ее величина примерно соответствует T_1) ПАВ для органоглин С130В, M101 и M104 сближаются и составляют 243–245 °С, что должно минимизировать деструкцию ПАВ при компаундировании н-ПКМ (согласно принятой методике температура расплава в основных зонах смешения составляла 245 °С). Полученные данные свидетельствуют об активирующем влиянии

избыточного, не связанного ионно с поверхностью глины ПАВ, на процесс его деструкции. Причиной этого является, видимо, наличие в составе ПАВ не связанных с поверхностью глины анионов $\text{C}\Gamma$, которые будучи сильными нуклеофилами могут инициировать термодеструкцию радикальных фрагментов ПАВ [17]. О том, что избыточное ПАВ находится в объеме галерей, а не на поверхности наночастиц глины указано, в частности, в работе [17]. Следовательно, ионно свя-

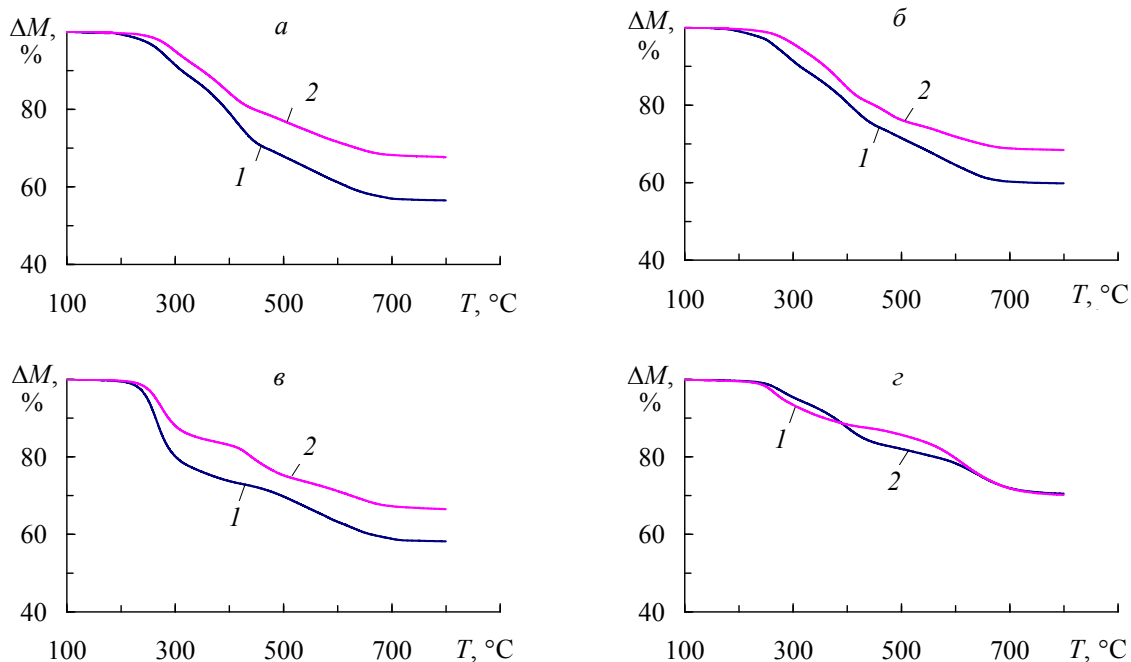


Рисунок 3 – Термогравиметрические кривые исходных (1) и отмывтых в растворителе органоглин (2): а – M101; б – M104; в – M105; г – С130В (здесь и на рис. 4 ΔM – масса остатка в процентах по отношению к исходной массе навески); скорость нагрева 10 °С/мин

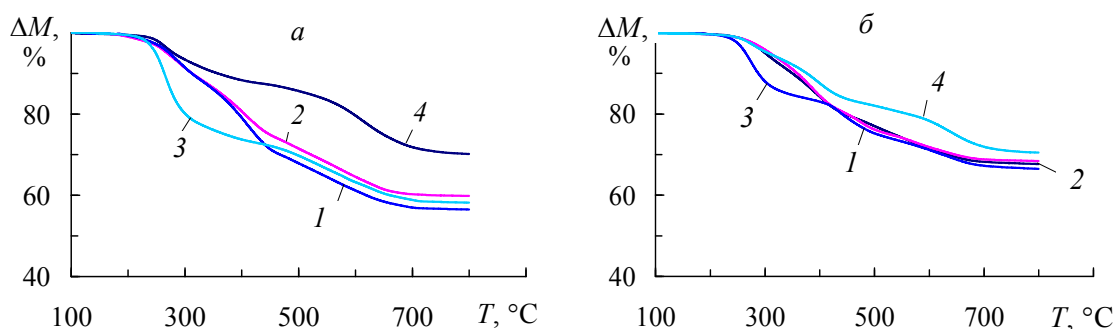


Рисунок 4 – Изменение массы остатка в процессе динамического нагрева органоглин: а – исходные органоглины; б – отмывтые в растворителе; 1 – M101; 2 – M104; 3 – M105; 4 – С130В; скорость нагрева 10 °С/мин

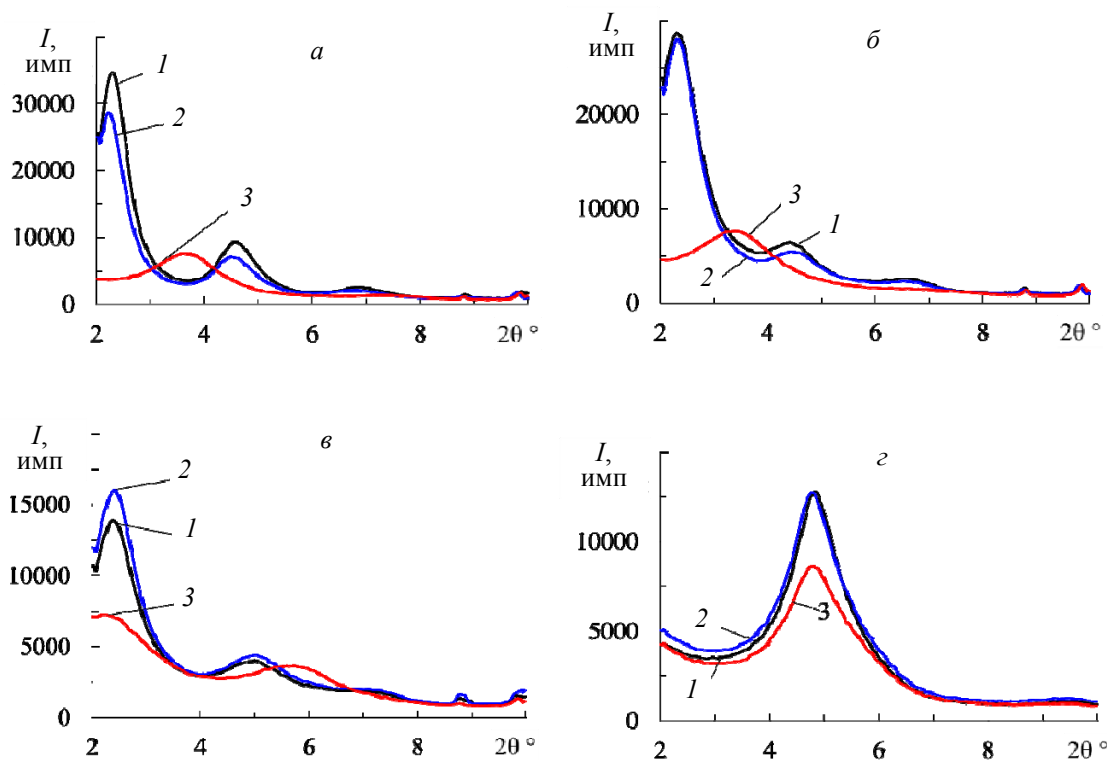


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы органоглин: а – М101; б – М104; в – М105; г – С130В; 1 – исходная, 2 – высушенная, 3 – отмытая в растворителе и высушенная органоглина

званное с частицами наноглины ПАВ термически более стабильно, чем чистое ПАВ, связанное только с анионом СГ. Согласно [17] метильные и бензильные фрагменты ПАВ при повышенной температуре чувствительны к нуклеофильной атаке со стороны СГ. В зависимости от наличия остаточных, не связанных с поверхностью глины анионов хлора ПАВ органоглина разлагается по реакции S_N2 нуклеофильного замещения, либо по реакции элиминирования Гофмана [17].

Рентгеноструктурный анализ органоглин n-ПКМ

РСА органоглин

Из рис. 5 следует, что удаление избытка ПАВ из объема галерей может существенным образом изменить характер дифракционных кривых (положение и интенсивность дифракционных максимумов). Напротив, удаление основного количества воды из органоглины при вакуумной сушке практически не изменяет характер дифрактограмм и межплоскостные расстояния в органоглинах (табл. 3).

Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа органоглин, обработанных различными ПАВ, свидетельствует об определяющем влиянии состава последних на характер структурных изменений после отмытки их избытков. Так для органоглины М101 после отмытки вместо двух выраженных максимумов, характерных для исходного образца, при $2\theta = 2,30^\circ$ и $4,58^\circ$ появляется лишь один пик при $2\theta = 3,64^\circ$ ($d_{001} = 2,45$ нм). Анало-

гичный результат получен и для органоглины М104. После отмытки вместо трех пиков на дифрактограмме фиксируется один ярко выраженный рефлекс при $2\theta = 3,4^\circ$ ($d_{001} = 2,61$ нм), а при $2\theta = 6,86^\circ$ наблюдается слабо выраженный перегиб.

Таблица 3 – Положение дифракционных максимумов и межплоскостные расстояния в органоглинах

Органоглина	$2\theta/(d, \text{нм})$		
М101			
Исходная	2,30 (3,71)	4,58 (1,77)	6,88 (1,28)
Высушенная	2,26 (3,98)	4,54 (1,96)	6,84 (1,29)
Отмытая	3,64 (2,45)	–	7,38 (1,20)
М104			
Исходная	2,32 (3,84)	4,44 (2,01)	6,66 (1,33)
Высушенная	2,32 (3,84)	4,48 (2,0)	6,68 (1,32)
Отмытая	3,40 (2,61)	–	6,86 (1,29)
М105			
Исходная	2,40 (3,68)	4,98 (1,77)	7,2 (1,23)
Высушенная	2,42 (3,71)	4,98 (1,77)	7,2 (1,23)
Отмытая	2,24 (3,94)	5,70 (1,54)	–
С130В			
Исходная	4,86 (1,83)	–	–
Высушенная	4,80 (1,84)	–	–
Отмытая	4,78 (1,85)	–	–

Для органоглины М105 качественная картина после отмытки, в принципе, сохраняется. Однако наблюдается смещение максимума при $2\theta = 4,98^\circ$ ($d_{002} = 1,77$ нм) в область больших дифракционных углов ($2\theta = 5,7^\circ$, $d_{002} = 1,54$ нм). Лишь для органоглины С130В качественных изменений в характере дифрактограмм после отмытки ПАВ не

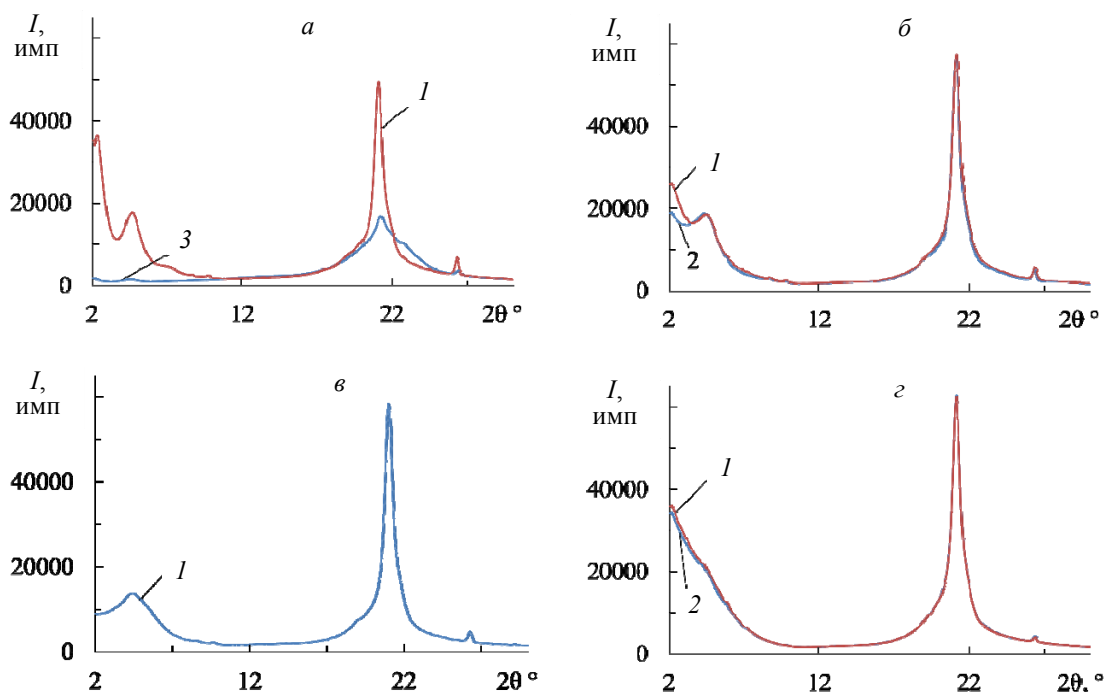


Рис. 6. Дифракционные кривые ПА материалов: а – ПА6/М101 (1) и ПА6 (3); б – ПА6/М104 (1, 2); в – ПА6/М105; г – ПА6/СІ30В; 1 – исходные, 2 – отмытые органоглины. Концентрация органоглины здесь и далее 3%

наблюдается (рис. 5, г), происходит только снижение интенсивности дифракционного максимума при $2\theta \approx 4,8^\circ$ ($d_{001} \approx 1,8$ нм). Последний факт может быть обусловлен неидентичностью условий получения дифрактограмм, обусловленных разной дисперсностью анализируемых проб.

Полученные данные в целом свидетельствуют о том, что отмывка органоглин в растворителе, влияющая на объем галерей и упаковку нанопластин в их агрегатах, может сказаться на степени интеркалирования в объеме полимера и влиять на свойства н-ПКМ.

РСА н-ПКМ

Дифракционная кривая контрольного, не содержащего добавку органоглины ПА6, характеризуется одним выраженным широким пиком с максимумом при $2\theta = 21,25^\circ$, относящемся, к гексагональной γ -структуре [19] (рис. 6, а). Наличие на

широком дифракционном пике ПА6 перегибов при $2\theta \approx 20,2^\circ$ и $22,8^\circ$ свидетельствует о присутствии в структуре материала моноклинной α -формы кристаллической модификации [19]. Малая интенсивность пика и его большая ширина указывают на наличие значительной части аморфной фазы в структуре контрольного образца. Следует отметить, что на дифрактограмме ПА6 фиксируется также малоинтенсивный пик при $2\theta = 4,5^\circ$, приходящийся на область дифракционных углов органоглин, который по имеющимся у нас данным не идентифицирован.

Введение 3% органоглин в ПА6 приводит к коренным изменениям в его структуре: резко возрастает интенсивность основного дифракционного максимума при $2\theta \approx 21,2^\circ$, причем он существенно сужается, что указывает на образование более совершенных кристаллитов γ -формы (рис. 6, а; табл. 4). Для органоглины М101 основные

Таблица 4 – Интенсивность и положение основных дифракционных пиков, относящихся к матричному ПА6 и органоглинам в н-ПКМ

Материалы (согласно табл. 1)	ПА6			Органоглина	
	$2\theta^\circ$	ΔI , отн.ед.	d , нм	$2\theta^\circ$	d , нм
ПА6	21,25	1	0,43	–	–
ПА6/М101 (И)	21,10	2,93	0,42	2,35 4,7	3,75 1,88
ПА6/М104 (И)	21,10	3,35	0,42	2,2 4,35	4,01 2,03
ПА6/М104 (О)	21,15	3,40	0,42	2,2 4,5	4,01 1,96
ПА6/М105 (О)	21,05	3,45	0,42	4,45	1,98
ПА6 / СІ 30В (И)	21,00	3,64	0,42	4,3 (перегиб)	2,05
ПА6/СІ30В (О)	21,15	3,72	0,42	~ 4,3 (перегиб)	2,05

Примечание: ΔI – относительная величина дифракционного максимума на рентгенограммах ПА6:

$\Delta I = I_{ПКМ}/I_{ПА6}$, значение $I_{ПА6}$ в условиях эксперимента составляло 16889 имп/с.

дифракционные пики, характеризующие слоевую структуру, при $2\theta \approx 2,3$ и $4,6^\circ$ сохраняются, хотя в композите наблюдается некоторое их смещение в область больших углов по сравнению с исходными органоглинами (рис. 6, а; табл. 3, 4).

В композите ПА6/М104 с исходной и отмытой в растворителе глиной фиксируются также максимумы пиков, характерные для исходных органоглин, хотя положение дифракционных максимумов смещается в область меньших значений 2θ (рис. 6, б; табл. 4), что может свидетельствовать о частичной интеркаляции макромолекул ПА6 в галерею.

В композите ПА6/М105 дифракционная кривая органоглины характеризуется наличием одного выраженного максимума при $2\theta = 4,45^\circ$, а для этой глины, не входящей в состав композита, четко фиксируются два дифракционных максимума при $2\theta = 2,24^\circ$ и $5,7^\circ$ (рис. 5, в; 6, в, табл. 3, 4). Данный факт – несомненное следствие интеркалирования макромолекул в галерею. Полного эксфолирования органоглины при этом не происходит, поскольку слоевая структура частично сохраняется.

В случае композитов ПА6/С130В независимо от наличия или отсутствия в органоглине излишков ПАВ происходит практически полное эксфолирование агрегатов нанопластин: дифракционный пик при $2\theta = 4,8^\circ$ не фиксируется, на дифрактограмме присутствует лишь перегиб при $2\theta = 4,3^\circ$, обусловленный, видимо, дифракцией на матричном ПА6 (рис. 6, г; табл. 4). Из сопоставления экспериментальных данных следует, что предварительная отмывка ПАВ практически не сказывается на характере дифракционных кривых и интенсивностях рефлексов как матричного ПА6, так и органоглины. Структура органоглин М101 и М104, введенных в ПА6, изменяется незначительно, что косвенно свидетельствует об относительно слабом взаимодействии макромолекул с наночастицами этих наноуполннителей. Повышенная степень интеркалирования характерна для органоглины М105 и практически полное эксфолирование наблюдается в композите ПА6/С130В. Важно также отметить, что в композитах ПА6/М105 и ПА6/С130В обеспечивается повышенная кристалличность ПА6, характеризующаяся величиной $\Delta H_{пл}$ (табл. 4).

Анализ материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии

По данным ДСК органоглины оказывают нуклеирующее влияние на кристаллизацию ПА6, причем характер их влияния зависит не только от типа ПАВ, но и от наличия его излишков не хемосорбированных на поверхности наночастиц в исходной органоглине (табл. 5). Приведенные в табл. 5 значения $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$ определены при первом нагреве анализируемых проб, а $T_{кр}$ – при повторном охлаждении образцов (после повторного

Таблица 5 – Значения параметров, характеризующих плавление и кристаллизацию ПА6, по данным ДСК

Материал согласно табл. 1	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$
ПА6	224,5	186,2	48,6
ПА6/М101 (И)	224,1	190,0	48,0
ПА6/М101 (О)	218,5	187,0	52,5
ПА6/М104 (И)	218,9	192,2	44,3
ПА6/М104 (О)	215,9	190,3	51,8
ПА6/М105 (И)	220,7	186,3	57,9
ПА6/М105 (О)	217,5	185,3	51,2
ПА6/С130В (И)	219,5	189,0	50,2
ПА6/С130В (О)	220,3	188,9	56,4

Примечание: $T_{пл}$, $T_{кр}$ и $\Delta H_{пл}$ – соответственно, температуры плавления, кристаллизации и теплота плавления ПА6.

нагрева образца до 240°C , выдержки его при этой температуре в течение 30 с и последующего охлаждения). О кристалличности материалов судили по величине $\Delta H_{пл}$, поскольку расчет степени кристалличности не представлялся возможным из-за наличия в структуре ПА6 кристаллических модификаций разных форм, обладающих отличающимися значениями удельных теплот плавления [19].

Нуклеирование кристаллизации ПА6 органоглинами приводит к повышению значений $T_{кр}$ из расплава, т.е. протеканию кристаллизационного процесса при меньшем переохлаждении расплава. Отмывка излишков ПАВ, судя по снижению значений $T_{кр}$ для всех органоглин, способствует некоторому ухудшению нуклеирующей активности органоглин (табл. 5). Причиной этого могут быть улучшение диспергирования исходных органоглин в полимерной матрице при наличии избыточного ПАВ, а также их пластифицирующее влияние на ПА6 и повышение молекулярной подвижности, способствующей кристаллизации. Однако, как видно из табл. 5, большая кристалличность, характеризующаяся величиной $\Delta H_{пл}$, присуща для н-ПКМ, содержащих отмытую в растворителе органоглину, характеризующуюся ухудшенной по сравнению с исходной органоглиной нуклеирующей активностью (табл. 5). Данный результат обусловлен, видимо, тем, что при чрезмерно большой концентрации зародышей кристаллизации в полиамидном расплаве, обусловленной нуклеирующим влиянием наноуполннителя, рост кристаллов затормаживается вследствие кинетических затруднений и пространственного ограничения [2, 21]. Из данных табл. 5 следует, что наиболее активное нуклеирование кристаллизации характерно для состава ПА6/М104. Для составов, содержащих С130В, характерна умеренная нуклеирующая активность, обеспечивающая получение структуры с существенно повышенной кристалличностью по сравнению с ПА6, не содержащем органоглину.

Механические и реологические свойства материалов

Из данных по влиянию органоглин на деформационное поведение ПА материалов при растя-

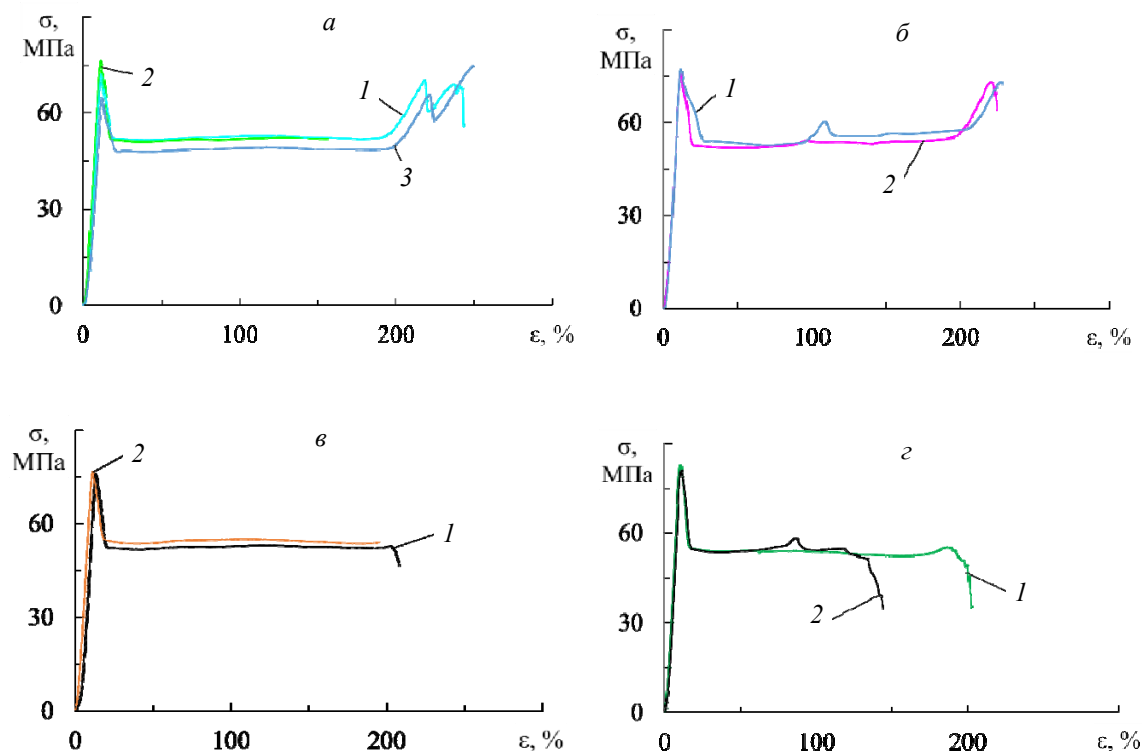


Рисунок 7 – Типичные деформационные кривые ПА материалов: а – ПА6 (3) и ПА6/М101 (1, 2); б – ПА6/М104; в – ПА6/М105; г – ПА6/Сl30В; 1 – исходные, 2 – отмытые в растворителях органоглины

Таблица 6 – Показатели механических и реологических свойств ПА материалов (концентрация органоглин во всех составах 3%)

Материал	$\sigma_{ТВ}$, МПа	$\sigma_{ТН}$, МПа	ϵ_p , %	a , кДж/м ²	ПТР, г/10 мин	η , Па·с
ПА6	65,1	49,7	249	9,8	2,0	3890,2
ПА6/М101 (И)	71,4	51,9	231	9,4	2,7	2822,9
ПА6/М101 (О)	73,5	51,1	146	8,0	2,6	2954,4
ПА6/М104 (И)	76,6	54,6	217	8,7	2,5	3001,4
ПА6/М104 (О)	74,4	52,8	217	7,8	2,4	3170,3
ПА6/М105 (И)	75,7	52,9	206	7,6	3,2	2401,9
ПА6 /М105 (О)	75,9	54,6	207	7,8	3,0	2540,6
ПА6 /Сl30В (И)	82,4	55,3	214	7,3	2,6	2921,6
ПА6 /Сl30В (О)	80,5	54,7	124	4,6	2,4	3164,2

жении (рис. 7) и усредненных значений показателей их механических и реологических свойств (табл. 6) следует, что определяющее влияние на большинство анализируемых характеристик оказывает состав ПАВ, используемого для органо-модифицирования глин, а не отмывка его излишков из органоглин. Введение добавок 3% органоглин всех типов оказывает армирующее действие и повышает уровень значений такого важнейшего параметра, как верхний предел текучести $\sigma_{ТВ}$. Максимальный армирующий эффект достигается для композита ПА6/Сl30В (И), имеющего $\sigma_{ТВ} \approx 82$ МПа, что в 1,26 раз превышает данный показатель для образца, не содержащего глину. Для этих н-ПКМ заметно (в 1,15 раз) возрастает величина нижнего предела текучести $\sigma_{ТН}$ при сохранении на относительно высоком уровне деформационной способности образцов, содержащих органо-глину ($\epsilon_p > 200\%$).

Важно отметить, что вопреки ожиданию [15], отмывка излишков ПАВ из галереи не только не способствует улучшению деформационно-прочностных характеристик н-ПКМ при растяжении, но может даже несколько снизить уровень значений $\sigma_{ТВ}$, $\sigma_{ТН}$ и ϵ_p (органоглины М104, Сl30В). Основной причиной этого, видимо, является удаление излишков ПАВ из галерей на стадии компаундирования н-ПКМ в материальном экструдере через секции, снабженные вентиляционными отверстиями, зону вакуумирования, а также после выхода расплава из материального цилиндра через фильеру. Подобного рода дегазация является, вероятно, более эффективной, чем отмывка ПАВ растворителем, так как до полного удаления из полимерного расплава излишки ПАВ могут оказывать положительное влияние на структуру и свойства н-ПКМ, способствуя, например, эксфолированию глин, повышая молекулярную под-

вижность, улучшая кристаллизуемость полимера и т.д. [1]. Кроме того, как следует из табл. 6, при использовании в качестве наноапполнителей высушенных в вакууме, но не подвергнутых отмывке в растворителе ораноглин независимо от их типа, обеспечивается по сравнению с отмытыми ораноглинами несколько повышенный уровень значений ударной вязкости по Шарпи на образцах с надрезом и повышенная текучесть расплава, характеризующаяся значениями η и ПТР, что может обуславливаться наличием в объеме ПА6 небольших количеств излишков ПАВ, удаленных из галереи на стадии компаундирования н-ПКМ.

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности компаундирования н-ПКМ ПА6/ораноглина при использовании промышленных ораноглин без предварительного удаления избытка ПАВ из объема галерей.

Выводы

На основании анализа кинетических зависимостей изменения массы ораноглин на основе Na^+ -монтмориллонита при их высушивании и последующем хранении во влажной атмосфере установлено, что процесс десорбции-сорбции воды ораноглинами имеет динамический характер. Сухая ораноглина в течение ≈ 20 мин хранения сорбирует примерно 60% равновесного количества воды. Удаление из ораноглины физеосорбированной воды заметно не сказывается на межплоскостном расстоянии и объеме галерей.

Отмывка из галерей избытка ПАВ, ионно не связанного с поверхностью наночастиц глины, концентрация которых для глин типа метамон и глины Cloisite 30В, соответственно, составляет 8,3–11,2% и 0,3% от их общего количества, способствует повышению термостабильности ораноглин. Данный факт объясняется удалением анионов Cl^- , присутствующих в избыточном ПАВ, ионно не связанных с поверхностью наночастиц и инициирующих термодеструкцию его радикальных фрагментов.

Удаление излишков ПАВ из объема галерей приводит, как правило, к снижению межплоскостного расстояния в ораноглинах и изменению характера рентгеновских дифракционных спектров ораноглин вследствие структурных перестроек, влияющих на упаковку нанопластин и зависящих от типа использованного ПАВ.

Введение ораноглин независимо от их типа в расплав ПА6 приводит к коренным изменениям его кристаллической структуры в литьевых блоках: резко возрастает интенсивность основного дифракционного максимума при $2\theta = 21,1^\circ$, происходит его сужение, что указывает на образование более совершенных кристаллитов γ -формы кристаллической модификации. Установлена возможность частичного интеркалирования макромолекул ПА6 в объем галерей для ораноглин ти-

па Метамон 104 и Метамон 105 и практически полного эксфолиирования агрегатов нанопластин для ораноглины Cloisite 30В. Нуклеирующее влияние ораноглин на кристаллизацию ПА6 установлено также методом ДСК. Этот эффект характерен как для исходных, так и для отмытых в растворителе ораноглин.

Показано, что предварительное удаление из ораноглин избытка ПАВ существенно не сказывается на уровне значений показателей механических и реологических свойств н-ПКМ, получаемых компаундированием в расплаве ПА6 с использованием двухшнекового экструдера с односторонним вращением шнеков. Максимальный армирующий эффект достигается при введении в ПА6 ораноглины Cloisite 30В, содержащей в структуре ПАВ полярные гидроксиэтильные фрагменты.

Обозначения

a – ударная вязкость; D – диаметр шнеков; d – межплоскостное расстояние; h – средний размер агрегатов наночастиц глины; I – интенсивность рентгеновского излучения; L – длина шнеков; P – давление; T – температура; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $T_{\text{кр}}$ – температура кристаллизации; н-ПКМ – наноккомпозит; ПА6 – полиамид 6; ПАВ – поверхностно-активное вещество; [ПАВ] – концентрация ПАВ; ПП – полипропилен; ПТР – показатель текучести расплава; Δm – изменения массы при сорбции (десорбции воды глиной); ΔM – потери массы ораноглиной при ее динамическом нагреве в среде азота; $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления; η – вязкость расплава; θ – угол скольжения при дифракции рентгеновских лучей; λ – длина волны рентгеновского излучения; σ_{TB} , σ_{TH} – соответственно верхний и нижний пределы текучести.

Литература

1. Песецкий, С.С. Наноккомпозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров (обзор) / С.С. Песецкий, С.П. Богданович, Н.К. Мышкин // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 7–37.
2. Новые подходы к созданию гибридных полимерных наноккомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин [и др.] // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
3. Liu, L.M. Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process / L.M. Liu, Z.N. Qi, X.G. Zhu // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 71, Is. 7. – P. 1133–8.
4. Kojima, Y. Mechanical properties of nylon-6/clay hybrid / Y. Kojima [et al] // Journal Materials Research. – 1993. – Vol. 6. – P. 1185–1190.
5. Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/organoclaynanocomposites prepared by melt compounding / I.Y. Phang [et al] // Polymer International. – 2005. – Vol. 54, Is. 2. – P. 456–464.
6. Okada, A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites / A. Okada, A. Usuki // Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Vol. 291, No. 12. – P. 1449–1476.
7. Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review

- from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – Vol. 28. – P. 1539–1641.
8. Pinavaia, T.J. *Polymer-Clay Nanocomposites* / T.J. Pinavaia, G. Beall. – Wiley, New York, 2000. – 370 p.
 9. Лу, С. Нанокомпози́ты на основе полипропилена / С. Лу, К. Ван, Я.Ц. Чуа // *Компози́ты на основе полиолефинов; под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю; пер. с англ.* – СПб: Научные основы и технологии. – 2014. – Гл. 10. – С. 310–350.
 10. Pavlidou, S. A review on polymer-layers silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33, Is. 12. – P. 1119–1198.
 11. Paul, D.R. *Polymer nanotechnology: Nanocomposites* / D.R. Paul, L.M. Robeson // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, Is. 15. – P. 3187–3204.
 12. Ke, Z. Improve gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization / Z. Ke, B. Yongping // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59, Is. 27. – P. 3348–3351.
 13. Porter, D. Nanocomposite fire retardants—a review / D. Porter, E. Metcalfe, M.J.K. Thomas // *Fire and Materials*. – 2000. – Vol. 24, Is. 1. – P. 45–52.
 14. Beyer, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers / G. Beyer // *Plastics, Additives and Compounding*. – 2002. – Vol. 4, Is. 10. – P. 22–28.
 15. Morgan, A.B. Effects of organoclay Soxhlet extraction on mechanical properties, flammability properties and organoclay dispersion of polypropylene nanocomposites / A.B. Morgan, J.D. Harris // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 2313–2320.
 16. Cui, L. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance. Part 1: Surfactant degradation / L. Cui, D.M. Khrarov, C.W. Bielawski, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – P. 3751–3761.
 17. Cui, L. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance. Part 2: Morphology and properties of nanocomposites / L. Cui, D.L. Hunter, P.J. Yoon, D.R. Paul // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49. – P. 3762–3769.
 18. Песецкий, С.С. Нанокомпози́ты, получаемые диспергированием наночастиц глин в расплавах полимеров / С.С. Песецкий, С.П. Богданович // *Тезисы докл. Международной н-т конф. «Поликомтриб-2015»*. – Гомель. – 2015. – С. 5.
 19. Pesetskii, S.S. Influence of cooling rate on a structure of PA6 / S.S. Pesetskii, B. Jurkowski, Yu.A. Olkhov, S.P. Bogdanovich, V.N. Koval // *European Polymer J.* – 2005. – V. 41. – P. 1380–1390.
 20. Fornes, T.D. Crystallization behavior of nylon 6 of nanocomposites / T.D. Fornes, D.R. Paul // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 3945–3961.
 21. Golubovich, V.V. Effect of Nanodisperse Carbon Fillers and Isocyanate Chain Extender on Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) / V.V. Golubovich, V.V. Agabekov, S.S. Pesetskii // *J. of Nanomaterials*. – 2012. ID 870307, 7 pages. DOI:10.1155/2012.870307.

Sodyleva T. M., Kuznetsova Yu. S., Bogdanovich S. P., Okhlopko A. A., and Pesetskii S. S.

On effect of excess surfactant in the organoclay on properties of nanocomposites based on PA6, obtained by reactive extrusion.

The features of the structure and mechanical properties of nanocomposites (n-PCM) PA6 / organoclay in dependence on the type of surfactants used for modifying the clay, as well as removing excess which is available in commercial organoclay, were studied. The nanocomposites were prepared by melt compounding in the extrusion reactor-mixer using pre-dried organoclay. The regimes were chosen on the basis of analysis of drying kinetics and sorption of water by them. Structural changes in the organoclay after removal of surfactant excess by washing in methylene chloride were analyzed by wide angle X-ray diffraction method. The structure of PA6 was studied by DSC and X-ray analyzes. Dynamic thermal gravimetric analysis was used to estimate the thermal stability of organoclays. It was found that the removal of surfactant excess from the scope of organoclay galleries results in an increase its thermostability. When n-PCM compounded in PA6 melt (temperature in the mixing sections of the material barrel was 245 °C) the application of commercial organoclays in the initial state (with an excess of surfactants) can provide even a slight increase in certain mechanical characteristics.

Keywords: nanocomposite polyamide 6, organoclay, surfactant.

Поступила в редакцию 21.03.2016.

© Т. М. Содылева, Ю. С. Кузнецова, С. П. Богданович, А. А. Охлопкова, С. С. Песецкий, 2016.